

= US-A-5,212,248
= US-A-5,302,791

12



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 471 248 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 91113001.1

(51) Int. Cl. 5: C08F 8/00, C07C 17/28,
C08F 10/10

(22) Anmeldetag: 02.08.91

(33) Priorität: 16.08.90 DE 4025961
29.09.90 DE 4030914

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

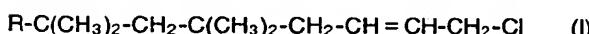
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.02.92 Patentblatt 92/08

(72) Erfinder: Knoll, Konrad, Dr.
Werderplatz 4
W-6800 Mannheim 1(DE)
Erfinder: Bronstert, Klaus, Dr.
Gartenstrasse 26
W-6719 Carlsberg(DE)
Erfinder: Bender, Dietmar, Dr.
Sebastian-Kneipp-Strasse 19
W-6707 Schifferstadt(DE)

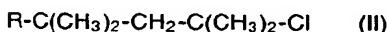
(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(54) Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Polymeren mit allylischen Chloridendgruppen.

(57) Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffpolymeren der Struktur I



in der R einen Kohlenwasserstoffrest bezeichnet, indem man entsprechende, an tertiären Kohlenstoff gebundenes Chlor enthaltende Ausgangsprodukte der Struktur

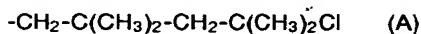


in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators in einem aus gegenüber dem Katalysator indifferenter Lösungsmittel mit 1 bis 10 Mol Butadien einer umsetzt.

Die Kohlenwasserstoff bzw. -polymeren können in einem weiteren Verfahrensschritt mit einer Verbindung aus der Gruppe Ammoniak, primäres oder sekundäres Amin oder Polyamin, Aminoalkohol, Aminoether, Hydrazin oder bis zu dreifach substituiertem Hydrazin umgesetzt werden.

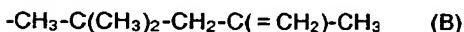
EP 0 471 248 A1

Es ist bekannt, daß man durch kationische Polymerisation von Isobuten Oligomere oder Polymere mit endständiger Doppelbindung oder endständigem Chlor herstellen kann. Insbesondere weisen die Endgruppen die Struktur A

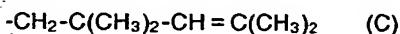


auf. Solche oligomeren oder Polymeren können z.B. unter Einsatz der sog. Inifer-Technik nach der US-PS 4,276,394 mit geeigneten mono- oder oligofunktionellen Initiatoren hergestellt werden. Dabei erhält man unmittelbar Verbindungen, die als Endgruppen zwar an tertiären Kohlenstoff gebundenes Chlor enthalten, das aber für Folgereaktionen wenig geeignet ist.

Bevorzugte Ausgangsprodukte für Folgereaktionen sind dagegen solche, die durch Anlagerung von HCl an Oligomere oder Polymere entstehen, die ihrerseits aus Isobuten oder olefinischen C₄-Schnitten durch kationische Polymerisation hergestellt werden. Diese Ausgangsverbindungen sind z.B. mittels Katalysatoren wie BF₃ zugänglich, wie in der DE-A-2 904 314 beschrieben. Außerdem ist bekannt, daß man Isobuten auch kationisch oligomerisieren kann, wobei Olefine der Struktur B oder C



oder



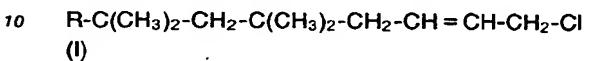
entstehen. Diese kann man nach einem nicht veröffentlichten Vorschlag mit HCl in geeignete chlorhaltige Produkte umwandeln. Bei diesen Verfahren bzw. Reaktionen entstehen nämlich zuerst Verbindungen mit endständigem, an tertiäre C-Atome gebundenem Chlor, die als solche - wie erwähnt - für Folgereaktionen wenig geeignet sind. Insbesondere gelingt es nicht, den Chlor-Substituenten z.B. in primäres Hydroxyl, Amin, -CH=CH₂ oder Carboxyl umzuwandeln, da sowohl in alkalischen wie im sauren Medium sehr leicht HCl abgespalten wird und eine wenig reaktionsfähige Doppelbindung entsteht, die insbesondere im sauren Medium ins Innere der Kette hin wandert.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren anzugeben, das es ermöglicht, das tertiär gebundene Chlor so umzusetzen, daß dabei Endgruppen mit einer hohen Reaktivität entstehen, die mit einer Verbindung aus der Gruppe Ammoniak, primäres oder sekundäres Amin oder Polyamin, Aminoalkohol, Aminoether, Hydrazin oder bis zu dreifach substituiertem Hydrazin umgesetzt werden können.

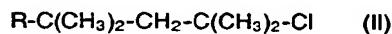
Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe in jeder Weise befriedigend gelöst wird, wenn man die

tertiäres Chlor enthaltende Ausgangsprodukte in einem halogenhaltigen Kohlenwasserstoff mit Butadien in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators wie AlCl₃, ZnCl₂, SnCl₄, TiCl₄ u.s.w., vorzugsweise jedoch Bortrichlorid umsetzt.

Unmittelbarer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffpolymeren der Struktur I



in der R einen Kohlenwasserstoffrest bezeichnet, indem man erfindungsgemäß entsprechende, an tertiären Kohlenstoff gebundenes Chlor enthaltende Ausgangsprodukte der Struktur



in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators in einem gegenüber dem Katalysator indifferenten Lösungsmittel mit 1 bis 10 Mol Butadien umsetzt.

Dabei entsteht aus einer Struktur mit sehr labilem Chlor wie R-CH₂C(CH₃)₂-Cl eine deutlich schlechter dissoziierende allylische Struktur R-CH₂C(CH₃)₂-CH₂-CH=CH-CH₂-Cl. Bei stöchiometrischer Butadienzugabe wird zwar die Addition von genau einer Butadieneinheit besonders begünstigt, jedoch bleiben statistisch einige Endgruppen unverändert. Bei geeigneter Reaktionsführung wird man daher 2 - 3 Äquivalente Butadien zur quantitativen Umsetzung aller Endgruppen mit tertiärem Chlorid verwenden, wobei ein Teil der Endgruppen auch 2 oder mehr Mol Butadien aufnimmt, die jedoch die gleichen guten Eigenschaften haben und die erfindungsgemäß Struktur des Kettenendes enthalten. Die neue Endgruppe ist in besonderem Maße für Substitutionsreaktionen unter Halogen austausch prädestiniert. Mit dem allylisch gebundenen Chlor ist die Möglichkeit für Folgereaktionen für die Einführung einer großen Zahl von anderen Funktionalitäten eröffnet.

Vorteilhaft verwendet man als Ausgangsprodukte Oligomere oder Polymere des Isobutens, die durch kationische Polymerisation hergestellt wurden und an einem oder allen Kettenenden an tertiären Kohlenstoff gebundenes Chlor enthalten.

Eine besonders attraktive Variante des vorliegenden Verfahrens ist es, die Synthese bzw. Polymerisation der benötigten Cl-haltigen Ausgangsverbindungen mit dem gleichen Katalysator, also z.B. BCl₃ auszulösen, und dann die Umwandlung in die erfindungsgemäß Verbindungen (I) im gleichen Reaktor vorzunehmen. Die Polymerisation mit BCl₃ ist z.B. in der US-PS 4,276,394 beschrieben.

Geeignete Lösungsmittel für Reaktionen unter Friedel-Crafts-Bedingungen sind z.B. Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol und im Falle von ZnCl₂ Ether

wie Diethylether. Bei Temperaturen unter 50 °C kommen chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlorethan, Trichlorethylen und Methylenchlorid in Frage.

Ein für die Katalyse mit BCl_3 besonders geeignetes Lösungsmittel ist Methylenchlorid. Das System $\text{BCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ erlaubt die quantitative Synthese der benötigten Cl-haltigen Ausgangsverbindungen (II) ebenso wie deren vollständige Umsetzung zu Produkten der Struktur (I). Gemische von chlorierten Lösungsmitteln sind ebenfalls verwendbar, auch können in gewissen Grenzen Zusätze an Kohlenwasserstoffen toleriert werden. Ein zu hoher Kohlenwasserstoffanteil beeinträchtigt die Selektivität der Reaktion.

Die Umsetzung verläuft im System $\text{BCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ i.a. im Bereich von -60 bis 20 °C mit befriedigender Geschwindigkeit; bevorzugt ist eine Temperatur von 0 °C oder tiefer.

Mindestens 1 Äquivalent Friedel-Crafts-Katalysator sollte pro Endgruppe eingesetzt werden, vorteilhaft sind 3 - 10 Äquivalente, hingegen bringen höhere Mengen keine Vorteile mehr; da Lösungsmittel und Katalysator schließlich zurückgewonnen werden können, spielt dies für die Wirtschaftlichkeit jedoch keine Rolle.

Dabei ist es ein wichtiger verfahrenstechnischer Vorteil, daß die Endgruppe von (I) relativ stabil gegen HCl-Eliminierung in Gegenwart von BCl_3 ist, im Gegensatz zu tertiären Chlorid-Endgruppen, die schon oberhalb -20 °C HCl abzuspalten beginnen. Dies erlaubt eine effiziente Rückgewinnung des teuren BCl_3 und des Methylenchlorids, indem man einfach unter vermindertem Druck destilliert. Das Kondensat steht nach einer eventuellen Abtrennung von Spuren an HCl und nicht umgesetztem Butadien für einen neuen Einsatz zur Verfügung. Zur Erniedrigung der Viskosität des Polymerrückstands kann ein hochsiedendes, unter den Bedingungen inertes Lösungsmittel wie Isooctan oder Isododekan vor der Destillation beigemischt werden.

Zur Charakterisierung der bei der Ausführung der nachstehenden Beispiele 1 - 3 erhaltenen Reaktionsprodukte wurden Chlorbestimmung, Gelpermeationschromatographie und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie herangezogen. Die GPC-Messungen wurden auf einem Gerät der Fa. Waters mit einer Ultrastyragel-Säulenkombination derselben Firma durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit einem Refraktometer, das an ein Computer-Auswertesystem der Fa. Polymer Standard Service gekoppelt war. Geeicht wurde mit Polyisobuten-Standards. Elutionsmittel war Tetrahydrofuran. Gemessen wurde \overline{M}_n und \overline{M}_w .

Die $^1\text{H-NMR}$ -Messungen wurden an einem 200 MHz-Gerät der Fa. Bruker bzw. an einem 60 MHz-Gerät der Fa. Jeol durchgeführt.

Bestimmung der $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-Cl}$ -Endgruppen

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erlaubt es, zwischen den Protonen der Endgruppe und denen der Hauptkette zu unterscheiden (Polymer Bulletin 3, 339 (1980); Polymer Bulletin 21,5 (1989)). Aus dem Intensitätsverhältnis der Resonanzen terminaler Methyl- und Methylengruppen bei $\delta = 1,67$ bzw. 1,96 ppm sowie nicht-terminaler Methyl- und Methylengruppen bei $\delta = 1,1$ bzw. 1,4 ppm wurde ebenfalls die mittlere Molmasse \overline{M}_w berechnet.

Bestimmung der $-\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-Cl}$ -Endgruppen

Die olefinischen Protonen der Endgruppe geben sich durch zwei charakteristische Multiplets des ABX_2 -Spinsystems bei 5,6 und 5,8 ppm zu erkennen. Die Cl-tragende CH_2 -Gruppe erscheint als Dublett mit Banden einer schwachen virtuellen Kopplung bei 4,0 ppm, während die allylische CH_2 -Gruppe auf der Polyisobuten-Seite ein Dublett bei 2,0 ppm ergibt. Im Fall der Telecheole kann aus dem Intensitätsverhältnis dieser Resonanzen zum Signal der olefinischen Initiatorsequenz bei 5,30 ppm auf den Grad der Umsetzung geschlossen werden. Ein weiteres wichtiges Indiz für eine vollständige Umsetzung ist das Verschwinden der Signale bei 1,67 bzw. 1,96 ppm, die von $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-Cl}$ -Gruppen herrühren.

Allgemeine Versuchsbedingungen

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff, der mit einer Lösung von Butyllithium in 1,1-Diphenylethen/Mineralöl nachgereinigt war, in getrockneten Glasapparaturen durchgeführt. Methylenchlorid wurde unmittelbar vor der Benutzung von Triethylaluminium abdestilliert, das Isobuten durch Überleiten über Molekularsieb nachgetrocknet.

Beispiel 1

45 1-Chlor-5,5,7,7-tetramethyl-2-osten und 1-Chlor-9,9,11,11-tetramethyl-2,6-dodekadien

In einem 500 ml Kolben werden 50 g 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan, 70 ml Dichlormethan und 50 ml Bortrichlorid bei -20 °C vorgelegt, 10 Minuten gerührt und 19,5 g Butadien in 30 ml Dichlormethan innerhalb von 45 Minuten zugetropft; man röhrt 3 h bei -20 °C nach. Bortrichlorid und Dichlormethan werden bei 10 mbar abgezogen und der Rückstand mit 20 ml Methanol versetzt, das wieder abgezogen wird. Man schüttelt zwischen Pentan und Wasser/Natriumhydrogencarbonat aus und destilliert die Pentanphase: bei 22 °C/1 mbar gehen

9,24 g 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan über, bei 60 °C/0,7 mbar 22,9 g (33,6 %) 1-Chlor-5,5,7,7-tetramethyl-2-osten, bei 115 °C/0,7 mbar 7,65 g (8,9 %) 1-Chlor-9,9,11,11-tetramethyl-2,6-dodekadien. Es verbleibt 19,5 g Sumpf, der aus Mehrfachinsertionsprodukten des Butadiens besteht. Die zurückgewonnene Mischung aus Bortrichlorid und Dichlormethan kann mit gleichem Ergebnis wieder verwendet werden.

Beispiel 2

-CH₂-CH = CH-CH₂-Cl-terminiertes Polyisobuten-Makromer

In einem 4 l Rührreaktor mit Trockeneiskühler werden 2300 ml Dichlormethan, 130 ml Bortrichlorid und 77,4 g 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan für 5 Minuten bei -32 °C miteinander vermischt und innerhalb 35 Minuten 800 ml Isobuten zugetropft und 60 Minuten nachpolymerisiert. Anschließend werden 108 ml Butadien zugegeben und 4 Stunden bei -28 °C gerührt. Man fügt 300 ml Isooctan zu und zieht die flüchtigen Bestandteile bei -20 °C i.v. ab. Es werden 100 ml Methanol zugetropft, die Mischung zwischen Pentan/Wasser ausgeschüttelt und die Pentanphase mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gestellt; man engt ein und trocknet bei 50 °C im Ölumpenvakuum. Cl-Analyse: 4 %; GPC: $\bar{M}_n = 1251$ g/mol, $\bar{M}_w = 2276$ g/mol, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,82$.

Beispiel 3

-CH₂-CH = CH-CH₂-Cl-terminiertes Polyisobuten-Telechel

Die Umsetzung erfolgt wie in Beispiel 2 beschrieben. Es werden 1700 ml Dichlormethan, 55 ml Bortrichlorid, 35,3 g E-2,5-Dichlor-2,5-dimethyl-3-hexen, 600 ml Isobuten und 81 ml Butadien eingesetzt. Aufgearbeitet wird mit 50 ml Methanol und 250 ml Isooctan. Cl-Analyse: 4 %; GPC: $\bar{M}_n = 1933$ g/mol, $\bar{M}_w = 2424$ g/mol, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,25$.

Die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellten Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffpolymere der Formel I sind als solche für Anwendungen als Kraftstoffadditive, Schmieröladditive, Klebstoffkomponenten und, mit telechel gebundenen Endgruppen, als Präpolymere für wasser dampfundurchlässige, chemisch inerte und lichtbeständige Polyharstoffkautschuke ungeeignet. Sie werden indes zu interessanten Verbindungen, wenn sie statt mit der allylischen Chloridfunktion mit der entsprechenden allylischen Aminofunktion ausgerüstet sind.

Dies wird vorteilhaft erreicht, wenn man die Chloridendgruppen enthaltenden Kohlenwasserstof-

fe oder Kohlenwasserstoffpolymere in einem Lösungsmittel mittlerer Polarität mit Überschüssigem Ammoniak oder einer Verbindung mit primären oder sekundären Aminogruppen in Gegenwart einer Base, z. B. eines Alkali- oder Erdalkalioxids, -hydroxids oder -carbonats umsetzt. Das Amin substituiert die Chloridgruppe durch eine Aminogruppe, wobei HCl freigesetzt wird. Der Zusatz einer Base bewirkt die Freisetzung des Amins unter Bildung des entsprechenden Chlorids.

Als Verbindungen mit Aminfunktion kommen primäre oder sekundäre Amine, Polyamine, Aminoalkohole, Aminoether, Hydrazin, alkylierte oder arylierte Hydrazine, Hydrazide und Hydrazone in Betracht. Enthält die Aminkomponente mehr als eine NH-Bindung, ist es von Vorteil, mit einem Überschuss an Amin zu arbeiten, um Mehrfachalkylierung zu vermeiden. Günstig ist ein 5-15-facher Überschuss an Amin; Ammoniak sollte in mindestens 100-fachem Überschuss eingesetzt werden.

Bevorzugte Basen zur Bindung von HCl sind Magnesium- und Calciumoxid, Calciumhydroxid sowie Natrium- und Kaliumcarbonat.

Das Lösungsmittel wird nach Polarität und Menge so gewählt, daß das Amin und der Kohlenwasserstoff bzw. das Kohlenwasserstoffpolymere eine homogene Phase bilden, weil sonst beim Einsatz von Aminen mit mehr als einer N-H-Bindung Mehrfachalkylierung eintritt. Ist dies erwünscht, kann auch ohne Lösungsmittel gearbeitet werden. Besonders geeignete Lösungsmittel sind Ether wie Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, Dimethoxyethan, Aromaten wie Benzol, Toluol oder xylole, längerkettige Alkohole, prinzipiell auch chlorierte Kohlenwasserstoffe oder Mischungen aus den genannten Solventien. In Grenzen ist der Zusatz von aliphatischen Kohlenwasserstoffen tolerierbar.

Die Umsetzung wird vorteilhaft in einem Temperaturbereich zwischen 60 und 100 °C durchgeführt; die Reaktionszeit beträgt dann 2 - 6 Stunden.

Bei Bedarf können schon während der Umsetzung Antioxidantien wie 2,6-Ditertiärbutylphenol u.ä. zugesetzt werden, um Braufärbung und Verharzung zurückzudrängen.

Zur Aufarbeitung wird mit einem Kohlenwasserstoff wie Heptan, Isooctan oder Isododekan verdünnt, vom Niederschlag abgetrennt, was nicht zwingend notwendig ist, und mehrmals gegen eine nicht mischbare polare Phase extrahiert. Als polare Phase kommt Methanol, 25 %iges wäßriges Isopropanol, 5 %ige methanolische oder wäßrige Natronlauge in Frage. Der letzte Extraktionsgang sollte ohne Zusatz einer Base vorgenommen werden.

Die so hergestellten erfindungsgemäße Aminogruppen enthaltende Kohlenwasserstoffe bzw. Polymere enthalten eine allylische Doppelbindung in der Nachbarschaft zur Aminogruppe. Diese kann bei Bedarf auf bekannte Weise hydriert werden.

Geeignete Katalysatoren sind z.B. Raney-Nickel, Palladiumschwarz oder Platinschwarz; das Verfahren ist z.B. bei Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band IV/1c, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1980, Seite 18/19 beschrieben.

Zu den nachfolgenden Beispielen 4 - 14 ist folgendes vorauszuschicken:

Die eingesetzten Polymeren waren mit 0,1 % 2,6-Ditertiärbutylphenol stabilisiert. Die Amine wurden vor Verwendung frisch destilliert.

Zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte wurden CHN-Analyse und ^1H -NMR-Spektroskopie herangezogen. Die NMR-Messungen wurden an einem 60 MHz-Gerät der Fa. Jeol durchgeführt.

Zur Bestimmung des "CH₂-CH=CH-CH₂-Amin"-Restes muß man wissen, daß die olefinischen Protonen der Endgruppe sich als Multiplett bei 6,4 ppm zu erkennen geben. Die zum Aminstickstoff benachbarte allylische CH₂-Gruppe erscheint als Dublett bei 2,9 ppm, während die Resonanzen der allylischen CH₂-Gruppe auf der Polymerseite als Dublett bei 1,85 ppm auftreten. Direkt an den Stickstoff gebundene Protonen wurden gegebenenfalls durch H-D-Austausch mit Methanol-d⁴ identifiziert.

Beispiel 4

1-Di-n-butylamino-5,5,7,7-tetramethyl-2-osten

10 g (49,5 mmol) 1-Chlor-5,5,7,7-tetramethyl-2-osten, 64 g (495 mmol) Di-n-butylamin und 10 g (248 mmol) Magnesiumoxid werden in 30 ml THF 4,5 h am Rückfluß gekocht. Man nimmt in 200 ml Hexan auf, extrahiert 2 mal gegen 5 %ige methanolische NaOH und einem gegen Wasser und trocknet bei 30 °C/1 mbar. Ausbeute: quantitativ

Beispiel 5

1-(N-(5,5,7,7-Tetramethyl-2-osten-1-yl)-2-aminoethyl)piperazin

Analog Beispiel 4 werden 10 g (49,5 mmol) 1-Chlor-5,5,7,7-tetramethyl-2-osten, 64 g (495 mmol) 1-(2-Aminoethyl)piperazin 10 g (248 mmol) Magnesiumoxid und 30 ml THF 4 h am Rückfluß gekocht. Man verdünnt mit 300 ml Diethylether und extrahiert je einmal gegen 5 %ige wäßrige NaOH und Wasser, engt ein und trocknet bei 40 °C/1 mbar. Ausbeute: quantitativ

Beispiel 6

Umsetzung von chlorallylterminiertem Polyisobuten-Makromer mit 1-(2-Aminoethyl)piperazin

5 50 g 1-Chlor-4-Polyisobutyl-2-buten der Masse 1000 (50 mmol), 64,6 g (500 mmol) 1-(2-Aminoethyl)piperazin und 10 g (250 mmol) Magnesiumoxid werden mit 25 ml THF 4 h am Rückfluß gehalten. Das THF wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 100 ml Hexan aufgenommen und 3 x mit 40 ml absolutem Methanol extrahiert und die vereinigten Methanolextrakte einmal mit Hexan ausgeschüttelt. Die Lösung wird bei 40 °C/0,2 mbar 3 h getrocknet. Umsatz: praktisch quantitativ.

Beispiel 7

Umsetzung von Makromer mit Hexamethylendiamin

10 15 Die Umsetzung wird analog Beispiel 6 mit 58,1 g (0,5 mol) Hexamethylendiamin vorgenommen. Umsatz: praktisch quantitativ

Beispiel 8

Umsetzung von Makromer mit Triethylentetramin

20 25 Die Umsetzung wird analog Beispiel 6 mit 73,1 g (0,5 mol) Triethylentetramin durchgeführt. Umsatz: praktisch quantitativ

Beispiel 9

Umsetzung von Makromer mit N-Methylethanolamin

30 35 Die Umsetzung wird analog Beispiel 6 mit 37,6 g (0,5 mol) N-Methylethanolamin durchgeführt. Umsatz: praktisch quantitativ.

Beispiel 10

40 45 Umsetzung wird analog Beispiel 6 mit 52,6 g (0,5 mol) Diethanolamin durchgeführt. Umsatz: praktisch quantitativ.

Beispiel 11

Umsetzung von Makromer mit Hydrazinhydrat

50 55 Die Umsetzung erfolgt analog Beispiel 6 mit 50 g (1 mol) Hydrazinhydrat. Umsatz: praktisch quantitativ.

Beispiel 12

Umsetzung von Makromer mit Phenylhydrazin

55 60 Die Umsetzung erfolgt analog Beispiel 6 mit 54 g (0,5 mol) Phenylhydrazin. Umsatz: praktisch quantitativ.

Beispiel 13**Umsetzung von Makromer mit NH₃**

Ein 200 ml-Autoklav wird mit 10 g (10 mmol) Polymer, 10 g (187 mmol) Ammoniumchlorid und 50 ml Ethylenglykoldiethylether beschickt. Man kühl mit Trockeneis und kondensiert 50 ml (2 mol) flüssigen Ammoniak ein. Der Autoklav wird verschlossen und 8 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen und Entspannen wird der Ether im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen, über Kieselgur abgesaugt und das Filtrat im Hochvakuum getrocknet. Umsatz: praktisch quantitativ.

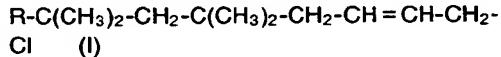
Beispiel 14

Umsetzung von chlorallylisch terminiertem Polyisobutylene-Telechel mit 1-(2-Aminoethyl)-piperazin

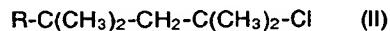
50 g (25 mmol) eines chlorallylisch terminierten Polyisobutylene-Telechels der Molmasse Mn = 2000 werden analog Beispiel 6 mit 64,6 g (500 mmol) 1-(2-Aminoethyl)piperazin umgesetzt. Umsatz: praktisch quantitativ.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffpolymeren der Struktur I



in der R einen Kohlenwasserstoffrest bezeichnet, dadurch gekennzeichnet, daß man entsprechende, an tertiären Kohlenstoff gebundenes Chlor enthaltende Ausgangsprodukte der Struktur



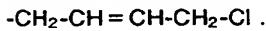
in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators in einem gegenüber dem Katalysator indifferenten Lösungsmittel mit 1 bis 10 Mol Butadien umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsprodukte Oligomere oder Polymere des Isobutens verwendet, die durch kationische Polymerisation hergestellt wurden und an einem oder allen Kettenenden an tertiären Kohlenstoff gebundenes Chlor enthalten.

5 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Dichlormethan und je Mol Chlor enthaltender Endgruppe 1 - 10 Mol BCl_3 als Friedel-Crafts-Katalysator einsetzt und bei einer Temperatur unter 0 °C arbeitet.

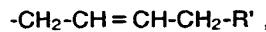
10 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator und/oder das Lösungsmittel nach der Umsetzung abdestilliert und zurückgeführt werden.

15 5. Polyisobutylene mit Endgruppen der Struktur



20 6. Weitere Ausbildung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kohlenwasserstoff(polymeren) der Struktur I mit einer Verbindung aus der Gruppe Ammoniak, primäres oder sekundäres Amin oder Polyamin, Aminoalkohol, Aminoether, Hydrazin oder bis zu dreifach substituiertem Hydrazin umsetzt.

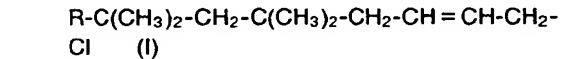
25 7. Polyisobutylene mit Endgruppen der Struktur



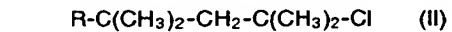
30 wobei R' einen Rest bedeutet, wie er durch Umsetzung einer Verbindung I nach Anspruch 1 mit einer Verbindung aus der Gruppe Ammoniak, primäres oder sekundäres Amin oder Polyamin, Aminoalkohol, Aminoether, Hydrazin oder bis zu dreifach substituiertes Hydrazin erhalten wird.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

40 1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffpolymeren der Struktur I



45 in der R einen Kohlenwasserstoffrest bezeichnet, dadurch gekennzeichnet, daß man entsprechende, an tertiären Kohlenstoff gebundenes Chlor enthaltende Ausgangsprodukte der Struktur



50 55 in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators in einem gegenüber dem Katalysator indifferenten Lösungsmittel mit 1 bis 10 Mol Butadien umgesetzt.

dien umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsprodukte Oligomere oder Polymere des Isobutens verwendet, die durch kationische Polymerisation hergestellt wurden und an einem oder allen Kettenenden an tertiären Kohlenstoff gebundenes Chlor enthalten. 5
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Dichlormethan und je Mol Chlor enthaltender Endgruppe 1 - 10 Mol BCl_3 als Friedel-Crafts-Katalysator einsetzt und bei einer Temperatur unter 0 °C arbeitet. 10
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator und/oder das Lösungsmittel nach der Umsetzung abdestilliert und zurückgeführt werden. 15
5. Weitere Ausbildung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kohlenwasserstoff (polymeren) der Struktur I mit einer Verbindung aus der Gruppe Ammoniak, primäres oder sekundäres Amin oder Polyamin, Aminoalkohol, Aminoether, Hydrazin oder bis zu dreifach substituiertem Hydrazin umsetzt. 20

25

30

35

40

45

50

55

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 91113001.1		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)		
A	<p><u>US - A - 4 910 261</u> (KASZAS et al.) * Anspruch 1; Spalte 6, Zeilen 48-61; Spalte 7, Zeilen 27-31; Beispiele *</p> <p>---</p>	1-7	C 08 F 8/00 C 07 C 17/28 C 08 F 10/10		
A	<p><u>EP - A2 - 0 265 053</u> (KENNEDY et al.) * Ansprüche 1-4, 6 *</p> <p>---</p>	1-3			
A	<p><u>EP - A1 - 0 380 052</u> (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED) * Ansprüche 1,12,13 *</p> <p>---</p>	1,3			
P, A	<p><u>WO - A1 - 89/11 494</u> (EASTMAN KODAK COMPANY) * Ansprüche 1,2,5 *</p> <p>-----</p>	6,7			
<table border="1"> <thead> <tr> <th>RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C 07 C 17/00 C 07 C 21/00 C 08 F 8/00 C 08 F 10/00 C 08 F 110/00 C 08 F 297/00</td> </tr> </tbody> </table>				RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)	C 07 C 17/00 C 07 C 21/00 C 08 F 8/00 C 08 F 10/00 C 08 F 110/00 C 08 F 297/00
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)					
C 07 C 17/00 C 07 C 21/00 C 08 F 8/00 C 08 F 10/00 C 08 F 110/00 C 08 F 297/00					
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
WIEN	04-11-1991	PUSTERER			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			